

GAS ADSORBING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2001000860

Publication date: 2001-01-09

Inventor(s): NAKAMURA NAOKI

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP

Requested Patent: JP2001000860

Application Number: JP19990178335 19990624

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J20/30; B01D53/02; B01J19/08; B01J20/18; B01J20/20; B01J20/26; C08F292/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas adsorbing material with the pore diameter and/or adsorptivity controlled in accordance with the kind of a gas to be adsorbed and its production method.

SOLUTION: In the production of a gas adsorbing material adsorbing a gas into the pore, the adsorbing material is exposed to a plasma atmosphere to enlarge the pore, and the pore diameter is adjusted in accordance with the kind of the gas to be adsorbed. In this method, graft polymerization is brought about in the pore to decrease the effective diameter of the pore, and the effective diameter is adjusted in accordance with the gas to be adsorbed. A functional group adsorbing the gas is preferably imparted to the graft polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Excerpt from
Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2001-860

GAS ADSORBING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Abstract

In a method of preparing a gas adsorbing material in which the gas is adsorbed in its pores, the gas adsorbing material is exposed to a plasma atmosphere to enlarge the pores, thereby adjusting the pores so as to have a diameter corresponding the type of the gas to be adsorbed. In the method of preparing a gas adsorbing material in which the gas is adsorbs in its pores, effective diameters of the pores are decreased by generating grafted polymers in the pores, to thereby adjust the pores to have the effective diameters according to the type of the gas to be adsorbed. In graft polymerization, functional groups may preferably be included.

[0009]

[Preferred Embodiments of the Present Invention]

In a first invention, by exposing an adsorbing material to an atmosphere of plasma to widen the diameter of a pore through ion bombardment (ion etching) of the internal wall of the pore, the pore diameter is adjusted to a size which fits to a magnitude of a gaseous molecule to be adsorbed. Examples of a gas adsorbing material which adsorbs gaseous molecules in the pores thereof are molecular sieve carbon and zeolite (sodium aluminosilicate). The gas adsorbing material traps only gaseous molecules which fit to the pore diameter of the gas adsorbing

material. For example, zeolite ZSM-5 has a pore which is 0.55 nm in diameter and one of the gases having the maximum molecular dimension with which adsorption into the pore can be achieved is cyclohexane. Based on potential theory, it is said that the optimum pore diameter for adsorbing methane is 1.14 nm.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-860

(P2001-860A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

B 01 J 20/30

B 01 J 20/30

4 D 01 2

B 01 D 53/02

B 01 D 53/02

Z 4 G 06 6

B 01 J 19/08

B 01 J 19/08

E 4 G 07 5

20/18

20/18

B 4 J 02 6

20/20

20/20

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-178335

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日

平成11年6月24日(1999.6.24)

(72)発明者 中村 直樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敦 (外2名)

最終頁に続く

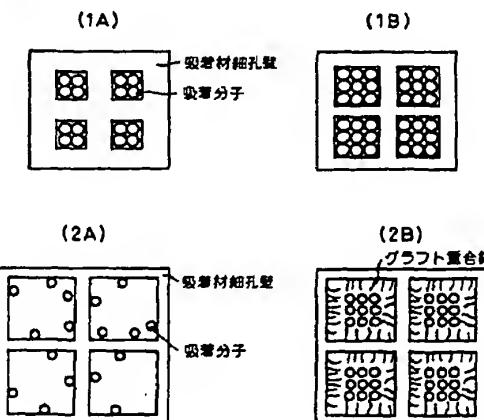
(54)【発明の名称】 気体吸着材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 吸着する気体の種類に応じて細孔径および/または吸着特性を調整した気体吸着材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 細孔内に気体を吸着する気体吸着材料の製造方法において、上記気体吸着材料をプラズマ雰囲気に晒すことにより上記細孔を広げて、上記吸着する気体の種類に応じた細孔径に調整する。細孔内に気体を吸着する気体吸着材料の製造方法において、上記細孔内にグラフト重合を生成させることにより上記細孔の実効径を小さくして、上記吸着する気体の種類に応じた実効径に調整する。グラフト重合に、上記気体を吸着する官能基を付与することが望ましい。

図3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔内に気体を吸着する気体吸着材料の製造方法において、上記気体吸着材料をプラズマ雰囲気に晒すことにより、上記細孔を広げて、上記吸着する気体の種類に応じた細孔径に調整する工程を含むことを特徴とする気体吸着材料の製造方法。

【請求項2】 細孔内に気体を吸着する気体吸着材料の製造方法において、上記細孔内にグラフト重合を生成させることにより、上記細孔の実効径を小さくして、上記吸着する気体の種類に応じた実効径に調整する工程を含むことを特徴とする気体吸着材料の製造方法。

【請求項3】 上記グラフト重合に、上記気体を吸着する官能基を付与する工程を更に含む請求項2記載の気体吸着材料の製造方法。

【請求項4】 細孔内に気体を吸着する気体吸着材料において、上記細孔内にグラフト重合が生成されていることを特徴とする気体吸着材料。

【請求項5】 上記グラフト重合に、上記気体を吸着する官能基が付与されていることを特徴とする請求項4記載の気体吸着材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、気体貯蔵用あるいは気体浄化用に有用な気体吸着材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 天然ガスや水素のような燃料ガス等の気体を貯蔵するために、あるいは室内や車内の空気中の悪臭を除去するために、気体吸着材料を利用する事が提案されている。例えば、特公平8-22721号公報には、活性炭やゼオライト(アルミノケイ酸ナトリウム)等の細孔内に気体分子を吸着する気体貯蔵材料が開示されている。

【0003】 このように細孔内に気体を吸着する気体吸着材料は、細孔の大きさと吸着する気体分子の大きさとの適合性と、吸着する気体に対する細孔の吸着特性が、吸着性能に大きく影響する。したがって、吸着材料の吸着性能を高めるには、吸着する気体の種類(分子の大きさ)に応じた細孔径とすること、吸着する気体に適した吸着特性を細孔に付与することが重要である。

【0004】 しかし従来は、吸着する気体の種類に応じて細孔径や吸着特性を調整することができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、吸着する気体の種類に応じて細孔径および/または吸着特性を調整した気体吸着材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、第一発明によれば、細孔内に気体を吸着する気体

吸着材料の製造方法において、上記気体吸着材料をプラズマ雰囲気に晒すことにより上記細孔を広げて、上記吸着する気体の種類に応じた細孔径に調整する工程を含むことを特徴とする気体吸着材料の製造方法が提供される。

【0007】 また、第二発明によれば、細孔内に気体を吸着する気体吸着材料の製造方法において、上記細孔内にグラフト重合を生成させることにより上記細孔の実効径を小さくして、上記吸着する気体の種類に応じた実効径に調整する工程を含むことを特徴とする気体吸着材料の製造方法が提供される。第二発明の製造方法は、望ましくは、上記グラフト重合に、上記気体を吸着する官能基を付与する工程を更に含む。

【0008】 上記第二発明により製造された気体吸着材料は、細孔内に気体を吸着する気体吸着材料において、上記細孔内にグラフト重合が生成されていることを特徴とする。この気体吸着材料は、望ましくは、上記グラフト重合に、上記気体を吸着する官能基が付与されている。

【0009】

【発明の実施の形態】 第一発明においては、吸着材料をプラズマ雰囲気に晒すことにより、細孔の内壁をイオンポンバード(イオンエッチング)して細孔径を広げ、吸着対象とする気体分子の大きさに適合する細孔径に調整する。細孔内に気体分子を吸着する気体吸着材料の一例として、モレキュラーシーブカーボン、ゼオライト(アルミノケイ酸ナトリウム)があり、その細孔径に適合する気体分子のみが吸着によりトラップされる。例えば、ゼオライトZSM-5は細孔径が0.55nmであり、この細孔内に吸着し得る最大の分子寸法を持つ気体の一つはシクロヘキサンである。また、メタン吸着に最適な細孔径はポテンシャル理論から1.14nmと言われている。

【0010】 このように、吸着する気体によって最適な細孔径は0.01nmのオーダーで変わるが、従来はそれに対応させて細孔径を調整することはできなかった。一方、活性炭は代表的な吸着材料であるが、その細孔径は広く分布しており、均一ではないため、特定の気体に対して高い吸着性能を發揮することはできない。第一発明によれば、吸着材料をプラズマ雰囲気に晒すことにより、細孔の内壁がイオンポンバードによって微細な加工を受けるので、0.01nmのオーダーで細孔径を調整することができる。

【0011】 第一発明の方法の典型的な態様の一つにおいては、活性炭、モレキュラーシーブカーボン、ゼオライト等の吸着材料を真空容器に入れて、一旦、真空排気する。その後、真空容器内にプラズマ発生用のガスを導入し、高周波放電あるいは直流放電を行って、プラズマを発生させる。プラズマによる細孔径の制御に影響を及ぼすパラメータとしては、真密度(プラズマ発生用ガス

導入後の雰囲気圧力)、雰囲気温度、プラズマ発生用ガスの種類、プラズマ出力がある。

【0012】真空度は、プラズマ発生が可能な上限の雰囲気圧力である数Torrから、有効なイオンポンバードが得られる下限の雰囲気圧力である 1×10^{-5} Torr程度までの範囲が通常は適当である。雰囲気温度は、不純物除去およびプラズマの効果を確保できる温度範囲であり、通常は室温から1000°C程度までの範囲が通常は適当である。

【0013】プラズマ発生用ガス(雰囲気ガス)としては、Ar、Ne等の不活性ガスを用いても良いし、酸素等の活性ガスを用いることもできる。酸素のような活性ガスを用いれば、例えば活性炭のような炭素材料を酸化により効率的に加工(エッティング)できる。更に、不活性ガスと活性ガスとの混合ガスを用いることもできる。プラズマ発生用ガスの種類によりガス分子(イオン)の質量が異なるので、ガス種の選択により加工強度を種々に変えることで、細孔径を制御することができる。

【0014】第一発明を適用する気体吸着材料としては、活性炭、モレキュラーシーブカーボン、ゼオライト、シリカゲル、カーボンナノチューブ、FSM (Folded Sheet Mesoporous Material: メソ多孔体)、層間化合物等があるが、特にこれらに限定する必要はなく、細孔内に気体を吸着する気体吸着材料であれば良い。特に、FSMは細孔壁が厚いので、第一発明により細孔壁を加工して細孔径を拡大すると大きい効果が得られる。ここでFSMの細孔は、一般に2~50nm程度のメソ孔である。

【0015】このように第一発明は、プラズマ雰囲気でのイオンポンバードにより細孔径を広げ、吸着対象の気体の分子に最も適合した細孔径に調整できるので、吸着量を最大化できる。また、細孔径を拡大することにより、単純に吸着面積の増大により吸着量を増大できる。イオンポンバードによる付加的な効果として、吸着サイトの増加により吸着量が増大する。

【0016】次に、第二発明においては、細孔内にグラフト重合を生成させることにより、細孔の実効径を制御し、吸着対象とする気体分子に適合させる。第二発明の望ましい態様においては、対象とする気体を吸着する官能基を上記グラフト重合に付与することにより、細孔内壁の吸着相互作用ポテンシャルを高めて、吸着量を増大させることができる。

【0017】第二発明の方法の典型的な態様の一つにおいては、図1に示すように、細孔を有する吸着材料(多孔体)に電子線やガンマ線等の放射線を照射し、材料表面に反応中間体であるラジカルを形成する。その後、上記ラジカルに反応性モノマーを接触させてグラフト重合鎖を成長させる。更に、望ましい態様においては、上記グラフト重合鎖の側鎖に、所望の官能基を有する化合物を反応させることにより、グラフト重合に上記官能基を

付与する。

【0018】ただし、グラフト重合を生成するには、図示のように放射線照射とグラフト重合鎖の成長を順次に行ってもよいし、他の手順として、吸着材料とモノマーを共存させた状態で放射線を照射してもよい。なお図1には、細孔内のグラフト重合に官能基を付与した吸着材料の吸着状況も併せて示した。

【0019】図2に、図1の手順の具体例を示す。この例では、基材である吸着材料を放射線照射した後、脱酸

10 素したステレンモノマーに接触させてステレン重合を生成させ、これに硫酸またはスルホン酸を反応させてスルホン基を付与した。電子線は照射時間当たりの線量率がガンマ線源の300~1000倍と高く、短時間照射が可能である点で有利であるが、透過深度が小さい点で不利である。電子線の加速電圧は一般に200kV~5MV程度である。グラフト重合に必要な照射線量は50~200kGy程度であり、この線量を得るにはガンマ線で10時間程度、電子線で10秒程度の照射時間を要する。

20 【0020】第二発明を適用する気体吸着材料としては、第一発明と同じく、活性炭、モレキュラーシーブカーボン、ゼオライト、シリカゲル、カーボンナノチューブ、FSM (Folded Sheet Mesoporous Material: メソ多孔体)、層間化合物等があるが、特にこれらに限定する必要はなく、細孔内に気体を吸着する気体吸着材料であれば良い。特に、活性炭、カーボンナノチューブ、FSM等の比較的大きい細孔を有する吸着材料に、官能基付与まで含めて適用すると大きい効果が得られる。

【0021】グラフト重合に付与する官能基は、吸着する気体との吸着相互作用が大きいものを選択する。すなわち、典型的には、アンモニアガスのような塩基性ガスを吸着する場合には、酸性官能基(-SO₃H、-COOH等)を用いる。硫化物、窒素酸化物等の酸性ガスを吸着するには、表面積の大きい塩基性グラフト重合繊維にフタロシアニン環を持つ有機金属化合物を付与する。また、メタンガスを吸着するには、クロロメチルスチレンでグラフト重合を生成し、ジメチルアミン、トリメチルアミン等の、メタンとの吸着相互作用が大きい官能基を付与する。

40 【0022】図3に、第一発明および第二発明の方法により処理した気体吸着材料の細孔内への吸着状態を、処理前の細孔内への吸着状態と比較して模式的に示す。図3(1A)のように細孔壁の厚い吸着材料に第一発明の方法を適用することにより図3(1B)のように細孔壁を加工して細孔壁を薄く、すなわち細孔径を大きくすることにより吸着量が増大する。図3(2A)のように細孔径の大きい吸着材料に第二発明の方法を適用することにより図3(2B)のように細孔の実効径を小さく調整し且つ官能基を付与することにより吸着量が増大する。

【0023】以下、実施例により第一発明および第二発

明を更に具体的に説明する。

【0024】

【実施例】先ず、第一発明の実施例を説明する。

【実施例1】第一発明により、平均細孔径0.5nmのモレキュラーシーブカーボンに下記条件でプラズマ処理（イオンポンバード）を行った。

【0025】

＜プラズマ処理条件＞

真空度：0.1Torr

温度：300°C

雰囲気ガス：Ar

高周波出力：500W(13.56MHz)

上記プラズマ処理を行ったサンプルおよび未処理のサンプルについて、1×10⁶Paまでの圧力範囲でメタンガスの吸着量を調べた結果を図4に示す。

【0026】図4に示したように、調べて全圧力範囲で、プラズマ処理によりメタン吸着量が約50%増加した。

【実施例2】第一発明により、平均細孔径0.9nmのゼオライトに下記条件でプラズマ処理（イオンポンバード）を行った。

【0027】

＜プラズマ処理条件＞

真空度：0.05Torr

雰囲気温度：150°C

雰囲気ガス：Ar

高周波出力：200W(13.56MHz)

上記プラズマ処理を行ったサンプルおよび未処理のサンプルについて、1×10⁶Paまでの圧力範囲でメタンガスの吸着量を調べた結果を図5に示す。

【0028】図5に示したように、調べた全圧力範囲で、プラズマ処理によりメタン吸着量が約130%増加した。

【実施例3】第一発明により、平均細孔径1.3nmのFSMに下記条件でプラズマ処理（イオンポンバード）を行った。

【0029】

＜プラズマ処理条件＞

真空度：0.5Torr

雰囲気温度：250°C

雰囲気ガス：Ar

高周波出力：800W(13.56MHz)

上記プラズマ処理を行ったサンプルおよび未処理のサンプルについて、1×10⁶Paまでの圧力範囲でメタンガスの吸着量を調べた結果を図6に示す。

【0030】図6に示したように、調べた全圧力範囲で、プラズマ処理によりメタン吸着量が約70%増加した。

【実施例4】第二発明により、平均細孔径3nmの活性炭に下記条件でグラフト重合の生成および官能基の付与

を行った。

【0031】

＜処理条件＞

照射線：ガンマ線(10時間)

重合剤：クロロメチルスチレン、ジメチルアミン
クロロメチルスチレンは、室温でジメチルアミンと混合されることにより容易にアミン化される。

【0032】上記処理を行ったサンプルおよび未処理のサンプルについて、1×10⁶Paまでの圧力範囲でメ

10 タンガスの吸着量を調べた結果を図7に示す。図7に示したように、調べた全圧力範囲で、グラフト重合生成および官能基付与によりメタン吸着量が約40%増加した。これは、本来はメタン吸着に寄与できないマクロボア(径50nm以上)、メソボア(径2~50nm)に優先的に官能基として、メタンとの吸着相互作用が大きいメチル基が付与されたことによる。

【0033】【実施例5】第二発明により、平均細孔径10nmのシングルウォール型カーボンナノチューブに下記条件でグラフト重合の生成および官能基の付与を行った。

＜処理条件＞

照射線：電子線(1MV、10秒)

重合剤：クロロメチルスチレン、ジメチルアミン

クロロメチルスチレンは、室温でジメチルアミンと混合されることにより容易にアミン化される。

【0034】上記処理を行ったサンプルおよび未処理のサンプルについて、1×10⁶Paまでの圧力範囲でメタンガスの吸着量を調べた結果を図8に示す。図8に示したように、調べた全圧力範囲で、グラフト重合生成および官能基付与によりメタン吸着量が約220%増加した。このように、本来なら細孔径が大きくメタン吸着量が少ない材料であっても、グラフト重合の生成により細孔の実効径を小さくしてメタン分子寸法との適合性を高め、かつグラフト重合にメタンとの吸着相互作用が大きいメチル基を付与したことにより、メタン吸着量を顕著に向上できる。

【0035】本実施例では放射線照射を大気中で行っているが、細孔を有する多孔体は真空中で行った方が効果がある。特に電子線の場合は、細孔内を電子が反射して奥まで到達できる。第一発明および第二発明についてそれぞれ実施例を説明したが、第一発明と第二発明とを併用することもできる。その場合は、プラズマ処理による細孔径の精密制御による効果に加え、放射線グラフト重合および官能基付与による効果が得られ、吸着性能を更に向上させることができる。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、吸着する気体の種類に応じて細孔径および／または吸着特性を調整した気体吸着材料およびその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、第二発明によりグラフト重合生成および官能基付与を行い、吸着を行う過程を、吸着材料の細孔一つについて、模式的に断面図で示すフローチャートである。

【図2】図2は、図1の過程の具体例を示すフローチャートである。

【図3】図3は、第一発明および第二発明の方法により処理した気体吸着材料の細孔内への吸着状態を、処理前の細孔内への吸着状態と比較して模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、第一発明によりモレキュラーシーブカーボンにプラズマ処理を行った場合のメタン吸着量を、未処理の場合と比較して示すグラフである。

10

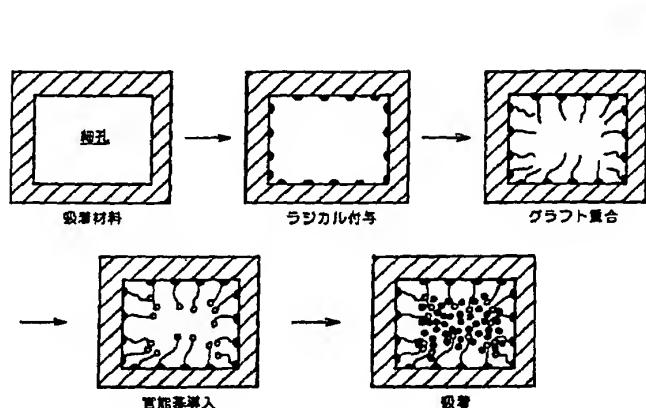
【図5】図5は、第一発明によりゼオライトにプラズマ処理を行った場合のメタン吸着量を、未処理の場合と比較して示すグラフである。

【図6】図6は、第一発明によりFSMにプラズマ処理を行った場合のメタン吸着量を、未処理の場合と比較して示すグラフである。

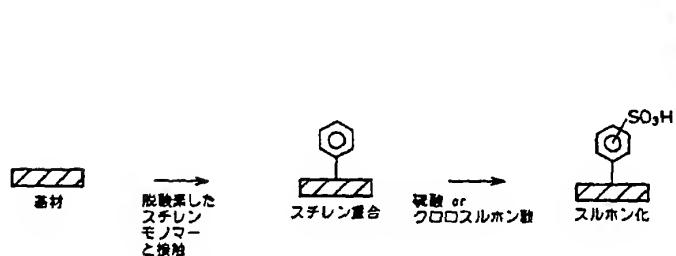
【図7】図7は、第二発明により活性炭にグラフト重合生成および官能基付与を行った場合のメタン吸着量を、未処理の場合と比較して示すグラフである。

【図8】図8は、第二発明によりカーボンナノチューブにグラフト重合生成および官能基付与を行った場合のメタン吸着量を、未処理の場合と比較して示すグラフである。

【図1】

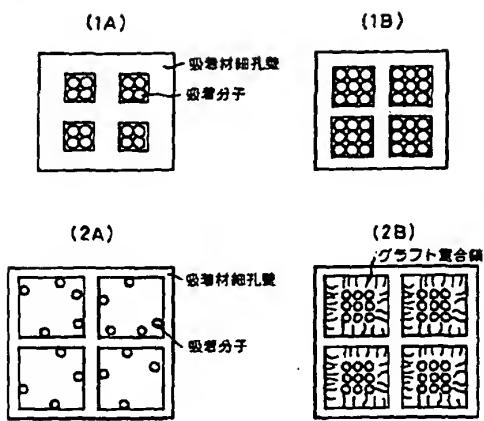


【図2】



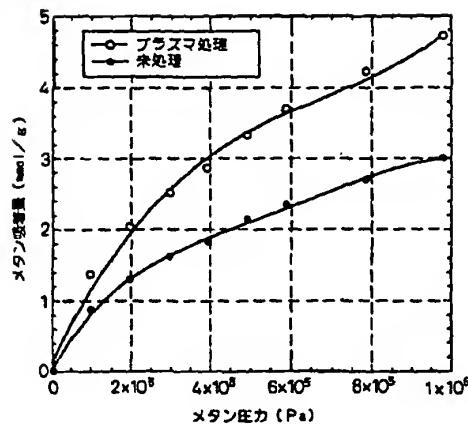
【図3】

図3



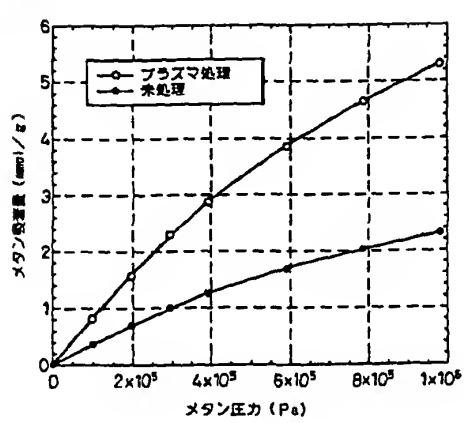
【図4】

図4



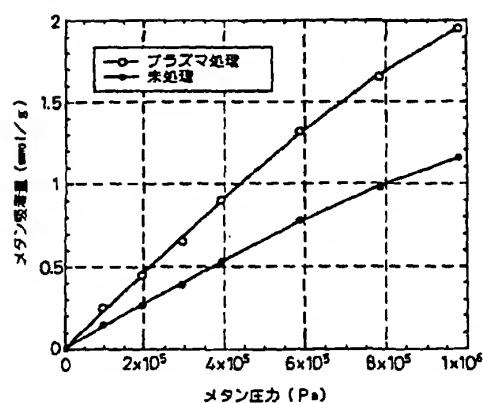
【図5】

図5

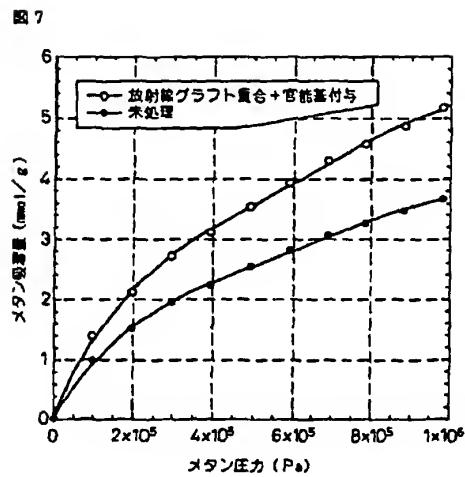


【図6】

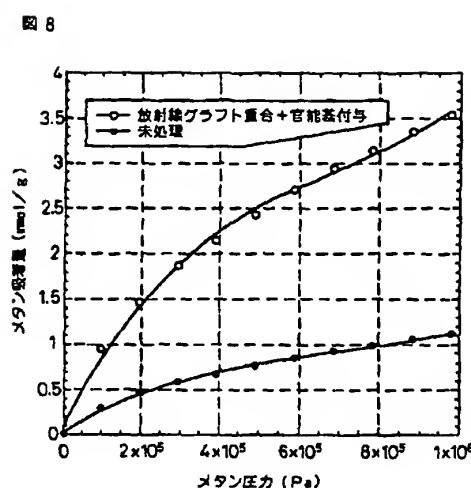
図6



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7
B 01 J 20/20
20/26
C 08 F 292/00

識別記号

F I
B 01 J 20/20
20/26
C 08 F 292/00

テマコード(参考)
B
A

Fターム(参考) 4D012 BA04
4G066 AA04B AA05B AA61B AB03D
AB13D AB21D BA23 CA51
DA04 EA09 FA07 FA31 FA33
4G075 AA03 BC10 CA38 CA39 CA47
CA65 DA01
4J026 AC00 BA05 BA06 BB01 GA02